

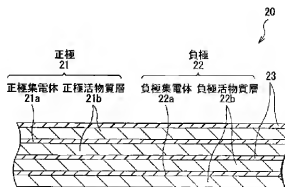
(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト [*] (参考)
H 0 1 M	4/66	H 0 1 M	A 5 H 0 1 7
	4/02		D 5 H 0 2 9
	4/38		Z 5 H 0 5 0
	4/48		
	4/58		
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 10 頁) 最終頁に続く			
(21) 出願番号	特願2001-272392(P2001-272392)	(71) 出願人	000002185 ソニー株式会社 東京都品川区北品川6丁目7番35号
(22) 出願日	平成13年9月7日 (2001.9.7)	(72) 発明者	谷崎 博章 福島県安達郡本宮町字樋ノ口2番地 ソニ 一福島株式会社内
		(72) 発明者	小丸 篤雄 福島県安達郡本宮町字樋ノ口2番地 ソニ 一福島株式会社内
		(74) 代理人	100098785 弁理士 藤島 洋一郎
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 電池

(57) 【要約】

【課題】 高い容量を保持しつつ、優れたサイクル特性を得ることができる電池を提供する。

【解決手段】 帯状の正極21と負極22とがセパレータ23を介して巻回された巻回電極体20を電池缶の内部に備える。負極活物質層22bは、Liと合金あるいは化合物を形成可能な金属元素あるいは半金属元素の単体、合金または化合物を含む。負極集電体22aは、引張強さが150N/mm²以上400N/mm²以下で、かつ引張試験による伸びが3%以上20%以下である。これにより、充放電に伴う負極活物質層22bの膨張収縮に対応して負極集電体22aが伸縮し、負極活物質層22bの剥離が防止される。よって、高容量を得ることができると共に、サイクル寿命を長くすることができる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 正極および負極と共に電解質を備えた電池であって、

前記負極は、引張強さが 150 N/mm^2 以上 400 N/mm^2 以下であり、かつ引張試験による伸びが 3% 以上 20% 以下である負極集電体と、軽金属と合金を形成可能な金属元素または半金属元素の単体、合金および化合物からなる群のうちの少なくとも 1 種を含む負極活物質層とを有することを特徴とする電池。

【請求項 2】 前記負極集電体は、ビッカース硬さが 100 HV 以上 300 HV 以下であることを特徴とする請求項 1 記載の電池。

【請求項 3】 前記負極集電体は金属箔あるいは合金箔よりなることを特徴とする請求項 1 記載の電池。

【請求項 4】 前記負極集電体は電解質よりなることを特徴とする請求項 3 記載の電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、軽金属と合金を形成可能な金属元素または半金属元素の単体、合金および化合物からなる群のうちの少なくとも 1 種を含む負極活物質層を備えた電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、電子機器の小型化に伴い、高エネルギー密度を有する二次電池の開発が要求されている。この要求に応える電池としてはリチウム二次電池がある。しかし、リチウム二次電池では充電時にリチウム金属が負極上にデンドライト析出し、不活性化するため、サイクル寿命が短い。

【0003】そこで、このサイクル特性を改善するものとして、リチウムイオン二次電池が開発され、製品化されている。リチウムイオン二次電池では、負極にリチウム (Li) のインターカレーション反応を利用した黒鉛材料、あるいは細孔中へのリチウムの吸蔵・離脱作用を応用した炭素質材料を用いているため、リチウム金属がデンドライト析出せず、長いサイクル寿命が得られている。また、黒鉛材料および炭素質材料は空气中で安定であるため、工業的に生産する上でもメリットが大きい。

【0004】しかし、負極に黒鉛材料を用いた場合、負極の容量には第 1 ステージ黒鉛層間化合物の組成 C_6Li で規定される上限が存在する。また、負極に炭素質材料を用いた場合、黒鉛材料のような容量の上限はないが、微小な細孔構造を制御することは工業的に困難であり、しかも細孔を多くとすると炭素質材料の比重が低下してしまい、単位体積当たりの負極容量を向上させることができない。更に、ある種の低温焼成炭素質材料では、 1000 mAh/g を越える負極放電容量を示すことが知られているが、対リチウム金属において、 0.8 V 以上の貴な電位で大きな容量を有する金属酸化物などを正極として電池を構成すると、放電電圧が低下してしまう。

このような理由から、現状の炭素材料では、今後の電子機器の更なる使用時間の長時間化、あるいは電源の高エネルギー密度化に対応することは困難であると考えられる。そこで、よりリチウムを吸蔵・離脱する能力に優れた負極活物質の開発が進められている。

【0005】一方、より高容量を実現可能な負極活物質としては、例えば、ある種のリチウム金属が電気化学反応により可逆的に生成および分解することを用いた材料が研究されている。具体的には、古くから Li-Al 合金が知られており、また、US-Patent Number 4950566 には Si 合金が報告されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これら合金などの負極活物質は、容量劣化が大きく、充放電サイクル特性が悪化しやすいという問題があった。この劣化は、充放電に伴い負極活物質が大きく膨張収縮することにより集電体から剥離し、電子伝導性を確保できなくなることに起因すると考えられる。

【0007】なお、これまでにこの劣化を防止するために、リチウムの吸蔵・離脱に伴う膨張収縮に関与しない元素で一部を置換した負極活物質が提案されている。例えば、特開平 6-325765 号公報には LiSi 、 O_3 ($0 \leq a < b < 2$) が、特開平 7-23800 号公報には $\text{Li}_x\text{Si}_{1-x}\text{M}_y\text{O}_z$ (M はアルカリ金属を除く金属もしくはハロゲンを除く類金属を表し、 $0 \leq c$ 、 $0 < d < 1$ 、 $0 < e < 2$ である) が、特開平 7-288130 号公報には LiAgTe 系合金が、特開平 11-102705 号公報には非金属元素と、炭素を除く 4B 族元素とを含む化合物が記載されている。しかし、これらの負極活物質を用いても未だ満足できる特性は得られてない。また、特許第 3019402 号公報には負極活物質としてカーボンを混合して用いることが記載されている。しかし、この方法は、サイクル寿命の改善には有効であるが、容量が低下してしまうという問題があった。

【0008】本発明はかかる問題点に鑑みてなされたもので、その目的は、高い容量を保持しつつ、優れたサイクル特性を得ることができる電池を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明による電池は、正極および負極と共に電解質を備えたものであって、負極は、引張強さが 150 N/mm^2 以上 400 N/mm^2 以下であり、かつ引張試験による伸びが 3% 以上 20% 以下である負極集電体と、軽金属と合金を形成可能な金属元素または半金属元素の単体、合金および化合物からなる群のうちの少なくとも 1 種を含む負極活物質層とを有するものである。

【0010】本発明による電池では、負極集電体の引張強さが 150 N/mm^2 以上 400 N/mm^2 以下であ

り、かつ引張試験による伸びが3%以上20%以下であるので、負極活物質層が軽金属と合金を形成可能な金属元素または半金属元素の単体、合金および化合物からなる群のうちの少なくとも1種を含むようにしても、充放電に伴う負極活物質層の膨張収縮に対応して負極集電体が伸縮し、負極活物質層の剥離が防止される。また、取り扱い易となり、生産性が向上する。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明の一実施の形態について図面を参照して詳細に説明する。なお、ここでは、電極反応に軽金属のうちのリチウム(Li)を用いる場合について例示する。

【0012】図1は本発明の一実施の形態に係る二次電池の断面構造を表すものである。この二次電池は、いわゆる円筒型といわれるものであり、ほぼ中空円柱状の電池缶11の内部に、帯状の正極21と負極22とがセパレータ23を介して巻回された巻回電極体20を有している。電池缶11は、例えばニッケル(Ni)のめっきがされた鉄により構成されており、一端部が閉鎖され他端部が開放されている。電池缶11の内部には、巻回電極体20を挟むように巻回周囲面に対して垂直に一对の絶縁板12、13がそれぞれ配置されている。

【0013】電池缶11の開放端部には、電池蓋14と、この電池蓋14の内部に設けられた安全弁機構15および熱感抵抗素子(Positive Temperature Coefficient; PTC素子)16とが、ガスケット17を介してかしめられるように取り付けられており、電池缶11の内部は密閉されている。電池蓋14は、例えば、電池缶11と同様の材料により構成されている。安全弁機構15は、熱感抵抗素子16を介して電池蓋14と電気的に接続されており、内部短絡あるいは外部からの加熱などにより電池の内圧が一定以上となった場合にディスク板15aが反転して電池蓋14と巻回電極体20との電気的接続を切断するようになっている。熱感抵抗素子16は、温度が上昇すると抵抗値の増大により電流を制限し、大電流による異常な発熱を防止するものであり、例えば、チタン酸バリウム系半導体セラミックスにより構成されている。ガスケット17は、例えば、絶縁材料により構成されており、表面にはアスファルトが塗布されている。

【0014】巻回電極体20は、例えば、センターピン24を中心に巻回されている。巻回電極体20の正極21にはアルミニウム(Al)などよりなる正極リード25が接続されており、負極22にはニッケルなどよりなる負極リード26が接続されている。正極リード25は安全弁機構15に溶接されることにより電池蓋14と電気的に接続されており、負極リード26は電池缶11に溶接され電気的に接続されている。

【0015】図2は図1に示した巻回電極体20の一部を拡大して表すものである。正極21は、例えば、対向

する一对の面を有する正極集電体21aの両面に正極活物質層21bが設けられた構造を有している。なお、図示はしないが、正極集電体21aの片面のみに正極活物質層21bを設けるようにしてもよい。正極集電体21aは、例えば、厚みが5 μ m〜50 μ m程度であり、アルミニウム箔、ニッケル箔あるいはステンレス箔などの金属箔により構成されている。正極活物質層21bは、例えば、厚みが20 μ mであり、例えば、正極活物質と、必要に応じてカーボンブラックあるいはグラファイトなどの導電剤と、ポリブチレンジニテンなどの結着剤とを含有して構成されている。なお、正極活物質層21bの厚みは、正極活物質層21bが正極集電体21aの両面に設けられている場合には、その合計の厚みである。

【0016】正極活物質としては、例えば、金属硫化物、金属硫化合物あるいは特定の高分子材料などが好ましく、電池の使用目的に応じてそれらのいずれか1種または2種以上が選択される。

【0017】金属硫化物としては、 $L_1M_2O_2$ を主体とするリチウム複合硫化物あるいは V_2O_5 が挙げられる。特にリチウム複合硫化物は電圧を高くすることができ、エネルギー密度を高くすることができの好ましい。なお、上記組成式において、Mは1種以上の遷移金属、特にコバルト(Co)、ニッケルおよびマンガン(Mn)からなる群のうちの少なくとも1種が好ましい。xの値は電池の充放電状態によって異なり、通常、 $0.05 \leq x \leq 1.10$ である。このようにリチウム複合硫化物の具体例としては、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $Li_yNi_zCo_{1-y-z}O_2$ (yおよびzは電池の充放電状態によって異なり通常、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$ 、 0.2 である)あるいはスピネル型構造を有する $LiMn_2O_4$ などが挙げられる。

【0018】金属硫化合物としては、 Ti_2S_3 あるいは MoS_2 などが挙げられ、高分子材料としては、ポリアセチレンあるいはポリビニールなどが挙げられる。また、これらの正極活物質の他にもNbSe₂などを用いることができる。

【0019】負極22は例えば、正極21と同様に、対向する一对の面を有する負極集電体22aの両面に、負極活物質層22bが設けられた構造を有している。なお、図示はしないが、負極集電体22aの片面のみに負極活物質層22bを設けるようにしてもよい。

【0020】負極集電体22aは、引張強さが150N/mm²以上400N/mm²以下であることが好ましい。400N/mm²以下であれば、充電時に後述する負極活物質が膨張しても、その膨張に追隨して伸び、負極活物質層22bの剥離を防止することができ、150N/mm²以上であれば、生産時の取り扱いが容易となるからである。特に、350N/mm²以下であれば負極活物質層22bの剥離をより効率的に防止することが

できるので好ましく、 $180\text{N}/\text{mm}^2$ 以上、更には $200\text{N}/\text{mm}^2$ 以上であれば、生産時の取り扱いをより容易にすることができるので好ましい。

【0021】また、負極集電体22aの引張試験による伸びは3%以上20%以下であることが好ましい。伸びが小さすぎると、充電による負極活物質の膨張に追従できず、逆に大きすぎると放電による負極活物質の収縮に追従できず、共に負極活物質層22bが剥離し、サイクル寿命が短くなってしまふからである。負極集電体22aの伸びは5%以上、または15%以上であればより好ましい。

【0022】なお、引張強さおよび伸びはJIS Z 2201金属材料引張試験片に規定する1号試験片を使用し、JIS Z 2241に規定する金属材料引張試験方法により得られる。具体的には、全伸び法測定により、最大引張加重から算出し、伸びは破断伸び時で測定する破断伸びとする。

【0023】更に、負極集電体22aのビッカース硬さは、 100HV 以上 300HV 以下であることが好ましい。100HVより小さくと、例えば後述する負極活物質層22bの加圧成型時、あるいは正極21および負極22をセパレータ23を介して巻回する際に、負極集電体22aが切れやすく、反対に300HVよりも大きくと、充放電時に負極活物質が膨張・収縮し、負極活物質層22bが剥離したり、導電接触性が低下してしまふ。なお、ビッカース硬さは、JIS Z 2244に規定するビッカース硬さ試験方法により得られる。

【0024】このような負極集電体22aは、例えば、銅(Cu)箔あるいはニッケル箔などの金属箔、または銅合金箔、ニッケル合金箔あるいはステンレス箔などの合金箔により構成される。これらの金属箔あるいは合金箔は、電子伝導性が高く重負荷特性に好影響を与え、共に、安価で容易に入手可能であるので好ましい。なお、これらの金属箔あるいは合金箔は、製法で分類すると圧延箔と電解箔とに分けられる。圧延箔は、例えば、原料である金属もしくは合金塊を圧延ローラーによって加圧しながらローラーの間を通して箔材に圧延することにより作製される。電解箔は、電解液中に下部を浸漬したローラーを陰極とし、不溶性の陽極を対極として電流を流し、陽極の電解液供給スリットから電解液を供給しながらローラーの表面に連続的に金属をメッキし、析出した金属をローラー表面から連続的に剥ぎ取ることにより作製される。

【0025】負極集電体22aとしては、電解箔が好ましい。電解箔は、伸びが一般に4%であるので、容易に伸びを上記範囲に調整することができるからである。これに対して、圧延箔は、伸びは一般に2%であるので、熱処理あるいは化学的な軟化処理を施すことにより伸びを上記範囲に調整する必要がある。なお、この軟化処理

は電池を充電する前であればいつでもよく、例えば、負極集電体22aに負極活物質層22bを塗布した後に、行ってもよく、電池組み立て後に行ってもよい。

【0026】負極集電体22aの厚みは、例えば $8\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $10\mu\text{m}$ 以上であればより好ましい。薄いほど容量は高くなるが、薄すぎると、生産時の取り扱いが困難となると共に集電抵抗の増加により電池の重負荷特性が悪化してしまうからである。負極集電体22aの厚みは、また、例えば、 $30\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $20\mu\text{m}$ 以下であればより好ましい。厚いと生産時の取り扱いが容易で集電抵抗も抵抗するが、厚すぎると容量が低下してしまうからである。

【0027】負極活物質層22bは、負極活物質と、必要に応じてポリフッ化ビニリデンなどの結着剤とを含んで構成されている。負極活物質としては、リチウムと合金を形成可能な金属元素あるいは半金属元素の単体、合金または化合物が挙げられ、これらのうちの少なくとも1種を含むことが好ましい。高い容量を得ることができるからである。なお、合金には2種以上の金属元素からなるものに加えて、1種以上の金属元素と1種以上の半金属元素とからなるものも含める。その組織には固溶体、共晶(共融混合物)、金属間化合物あるいはそれらのうちの2種以上が共存するものがある。

【0028】リチウムと合金を形成可能な金属元素あるいは半金属元素としては、例えば、マグネシウム(Mg)、ホウ素(B)、ヒ素(As)、アルミニウム、ガリウム(Ga)、インジウム(In)、ゲイ素(Si)、ゲルマニウム(Ge)、スズ(Sn)、鉛(Pb)、アンチモン(Sb)、ビスマス(Bi)、カドミウム(Cd)、銀(Ag)、亜鉛(Zn)、ハフニウム(Hf)、ジルコニウム(Zr)およびイットリウム(Y)が挙げられる。

【0029】これらの合金あるいは化合物としては、例えば、化学式 $\text{Ma}_x\text{Mb}_y\text{Li}_z$ 、あるいは化学式 $\text{Ma}_x\text{Mb}_y\text{M}_z$ で表されるものが挙げられる。これら化学式において、Maはリチウムと合金を形成可能な金属元素および半金属元素のうちの少なくとも1種を表し、MbはリチウムおよびMa以外の金属元素および半金属元素のうちの少なくとも1種を表し、Mcは非金属元素の少なくとも1種を表し、MdはMa以外の金属元素および半金属元素のうちの少なくとも1種を表す。また、s、t、u、p、qおよびrの値はそれぞれ $s>0$ 、 $t\geq 0$ 、 $u\geq 0$ 、 $p>0$ 、 $q>0$ 、 $r\geq 0$ である。

【0030】負極活物質としては、中でも4B族の金属元素あるいは半金属元素の単体、合金または化合物が好ましく、特に好ましいのはゲイ素あるいはスズ、またはこれらの合金あるいは化合物である。より高い容量を得ることができるからである。また、リチウムと合金を形成可能な金属元素および半金属元素からなる第1の元素群のうちの少なくとも1種と、この第1の元素以外の元

属元素および半金属元素並びに非金属元素からなる第2の元素群のうちの少なくとも1種とを含む合金あるいは化合物も好ましい。優れたサイクル特性を得ることができるからである。なお、これらは結晶質のものでもアモルファスのものでよい。

【0031】このような合金あるいは化合物について具体的な例を挙げれば、 SiB_2 、 SiB_3 、 SiB_4 、 Mg_2Si 、 Mg_2Sn 、 Ni_2Si 、 TiSi_2 、 MoSi_2 、 CoSi_2 、 NiSi_2 、 CaSi_2 、 CrSi_2 、 Cu_2Si 、 FeSi_2 、 MnSi_2 、 NbSi_2 、 TaSi_2 、 VSi_2 、 WSi_2 あるいは ZnSi_2 などの化学式 MiMh_j (Mi はケイ素またはスズを表し、 Mh は1種以上の金属元素を表し、 $j \geq 0$ である) で表される合金あるいは化合物、または SiC 、 Si_3N_4 、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{Ge}_2\text{N}_2\text{O}$ 、 SiO_x ($0 < x \leq 2$)、 SnO_x ($0 < x \leq 2$)、 LiSiO あるいは LiSnO などがある。

【0032】なお、他の合金あるいは化合物としては、例えば、 LiAl 合金、 LiAlMe 合金 (Me は2A族元素、3B族元素、4B族元素および遷移金属元素からなる群のうちの少なくとも1種を表す)、 AlSb 合金あるいは CuMgSb 合金が挙げられる。

【0033】このような合金あるいは化合物は、例えば、メカニカルロウニング法、または原料を混合して不活性雰囲気下あるいは還元性雰囲気下で加熱処理する方法により得られる。

【0034】負極活物質層22bは、また、リチウムと合金を形成可能な金属元素あるいは半金属元素の単体、合金または化合物に加えて、他の負極活物質を含んでもよい。他の負極活物質としては、リチウムを吸蔵および脱蔵することが可能な炭素材料、金属酸化物あるいは高分子材料などが挙げられる。なお、炭素材料としては、例えば、難黒鉛化性炭素、易黒鉛化性炭素、黒鉛、カーボンブラック、繊維状炭素あるいは熱分解性炭素などが挙げられる。また、金属酸化物としては酸化スズ (SnO_2) などが挙げられ、高分子材料としてはポリアセチレンあるいはポリビニルなどが挙げられる。

【0035】負極活物質層22bの厚みは、例えば、 $200\mu\text{m}$ である。この厚みは、負極活物質層22bが負極集電体22aの両面に設けられている場合には、その合計の厚みである。

【0036】セパレータ23は、例えばポリプロピレンあるいはポリエチレンなどのポリオレフィン系の材料よりなる多孔質膜、またはセラミック製の不織布などの無機材料よりなる多孔質膜により構成されており、これら2種以上の多孔質膜を積層した構造とされていてもよい。

【0037】このセパレータ23には液状の電解質である電解液が含まれている。この電解液は、例えば、溶媒と、この溶媒に溶解された電解質塩であるリチウム塩

とを含んで構成されている。溶媒は、電解質塩を溶解させるものである。溶媒としては、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、 γ -ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン、4-メチル-1, 3-ジオキソラン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピオニトリル、アニソール、酢酸エステル、酪酸エステルおよびプロピオン酸エステルなどが挙げられ、これらのうちのいずれか1種または2種以上が混合して用いられる。

【0038】リチウム塩としては、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 LiCH_3SO_3 、 LiCF_3SO_3 、 LiCl および LiBr などが挙げられ、これらのうちのいずれか1種または2種以上が混合して用いられる。

【0039】この二次電池は、例えば、次のようにして製造することができる。

【0040】まず、例えば、リチウムを吸蔵・脱蔵することが可能な正極活物質と、導電剤と、結着剤とを混合して正極合剤を調製し、この正極合剤をN-メチル-2-ピロリドンなどの溶剤に分散してペースト状の正極合剤スラリーとする。この正極合剤スラリーを正極集電体21aに塗布し溶剤を乾燥させたのち、ローラプレス機などにより圧縮成型して正極活物質層21bを形成し、正極21を作製する。

【0041】次いで、例えば、リチウムを吸蔵・脱蔵することが可能な負極活物質と、結着剤とを混合して負極合剤を調製し、この負極合剤をN-メチル-2-ピロリドンなどの溶剤に分散してペースト状の負極合剤スラリーとする。この負極合剤スラリーを負極集電体22aに塗布し溶剤を乾燥させたのち、ローラプレス機などにより圧縮成型して負極活物質層22bを形成し、負極22を作製する。

【0042】続いて、正極集電体21aに正極リード25を溶接などにより取り付けると共に、負極集電体22aに負極リード26を溶接などにより取り付ける。そののち、正極21と負極22とをセパレータ23を介して巻回し、正極リード25の先端部を安全弁機構15に溶接すると共に、負極リード26の先端部を電池缶11に溶接して、巻回した正極21および負極22を一对の絶縁板12、13で挟み電池缶11の内部に収納する。正極21および負極22を電池缶11の内部に収納したのち、電解液を電池缶11の内部に注入し、セパレータ23に含浸させる。そののち、電池缶11の開口端部に電池蓋14、安全弁機構15および熱感抵抗素子16をガasket17を介してかしめることにより固定する。これにより、図1に示した二次電池が形成される。

【0043】この二次電池は次のように作用する。

【0044】この二次電池では、充電を行うと、例えば、正極21からリチウムイオンが離脱し、セパレータ23に含浸された電解液を介して負極22に吸蔵される。放電を行うと、例えば、負極22からリチウムイオンが離脱し、セパレータ23に含浸された電解液を介して正極21に吸蔵される。ここでは、負極集電体22aの引張強さが 150 N/mm^2 以上 400 N/mm^2 以下であり、かつ引張試験による伸びが3%以上20%以下であるので、充放電に伴う負極活物質層22bの膨張収縮に対応して負極集電体22aが伸縮し、負極活物質層22bの剥離が防止される。また、取り扱いも容易となり生産性が向上する。

【0045】このように本実施の形態によれば、負極集電体22aの引張強さが 150 N/mm^2 以上 400 N/mm^2 以下、かつ引張試験による伸びを3%以上20%以下とするようにしたので、負極活物質層22bの膨張収縮に対応して負極集電体22aが伸縮することができる。よって、負極活物質層22bが膨張収縮が大きい材料、例えば、リチウムと合金を形成可能な金属元素または半金属元素の単体、合金および化合物からなる群のうちの少なくとも1種を含んでいても、負極活物質層22bの剥離を防止することができる。従って、高い容量を得ることができると共にサイクル寿命を長くすることができる。

【0046】

【実施例】更に、本発明の具体的な実施例について詳細に説明する。

【0047】実施例1～7として、図1および図2に示した二次電池と同様の円筒型二次電池を下記のようにして作製した。ここでは、図1および図2を参照し、同一の符号を用いて説明する。

【0048】まず、炭酸リチウム (Li_2CO_3) と炭酸コバルト (CoCO_3) とを、 $\text{Li}_2\text{CO}_3 : \text{CoCO}_3 = 0.5 : 1$ (モル比) の割合で混合し、空気中において 900°C で5時間焼成して、正極活物質であるリチウム・コバルト複合酸化物 (LiCoO_2) を得た。次いで、このリチウム・コバルト複合酸化物91質量部

と、導電剤であるグラファイト6質量部と、結着剤であるポリブツ化ビニリデン3質量部とを混合して正極合剤を調整した。続いて、この正極合剤を溶剤であるN-メチル-2-ピロリドンに分散させて正極合剤スラリーとし、厚み $20\mu\text{m}$ の帯状アルミニウム箔よりなる正極集電体21aの両面に均一に塗布して乾燥させ、圧縮成型して正極活物質層21bを形成したのち、幅5.5mmの短冊状に切断して正極21を作製した。そののち、正極集電体21aの一端にアルミニウム製の正極リード25を取り付けた。

【0049】また、ケイ素粉末20gと銅粉80gとを混合し、この混合物を石英ボートに入れ、アルゴンガス雰囲気中で 1000°C に加熱したのち室温まで放冷し、負極活物質であるCuSi合金の塊を得た。次いで、得れたCuSi合金の塊をアルゴンガス雰囲気中でボールミルにて粉砕し、粉末状とした。この粉末を走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope; SEM) により観察したところ、その平均粒径は約 $10\mu\text{m}$ であった。

【0050】続いて、このCuSi合金80質量部と、負極活物質および導電剤である、鱗片状黒鉛10質量部およびアセチレンブラック2質量部と、結着剤であるポリブツ化ビニリデン8質量部とを混合して負極合剤を調整したのち、この負極合剤を溶剤であるN-メチル-2-ピロリドンに分散させて負極合剤スラリーとした。そののち、負極集電体22aとして厚み $10\mu\text{m}$ の帯状の電解銅箔またはベリリウム銅箔を用意した。その際、実施例1～7で表1に示したように箔の種類を変化させると共に、実施例2～7については、真空中で表1に示した条件で加熱処理を行い、引張強さおよび伸びを変化させた。次いで、負極集電体22aの両面に負極合剤スラリーを均一に塗布して乾燥させ、圧縮成型して負極活物質層22bを形成したのち、幅5.6mmの短冊状に切断して負極22を作製した。そののち、負極集電体22aの一端にニッケル製の負極リード26を取り付けた。

【0051】

【表1】

	箔の種類	加熱温度(℃)	加熱時間(時間)	引張強さ(N/mm ²)	伸び(%)	放電容量維持率(%)	不良率(%)
実施例1	亜鉛銅箔	—	0	350	5	70	2
実施例2	電解銅箔	100	10	300	10	82	3
実施例3	電解銅箔	150	10	200	12	78	5
実施例4	電解銅箔	180	10	180	15	69	7
実施例5	電解銅箔	200	10	150	20	61	9
実施例6	ベリウム銅箔	200	10	380	5	68	1
実施例7	ベリウム銅箔	150	10	400	3	62	1
比較例1	圧延銅箔	—	0	350	2	58	4
比較例2	ベリウム銅箔	—	0	410	3	58	2
比較例3	銅スズ合金箔	100	10	350	1	52	2
比較例4	圧延銅箔	250	10	100	20	60	15
比較例5	圧延銅箔	200	5	140	7	81	12

【0052】正極21および負極22をそれぞれ作製したのち、厚み25μmの微多孔性ポリエチレンフィルムよりなるセパレータ23を用意し、負極22、セパレータ23、正極21、セパレータ23の順に積層してこの積層体を渦巻状に多数回巻回し、粘着テープで固定し、外径18mmの巻回電極体20を作製した。

【0053】巻回電極体20を作製したのち、巻回電極体20を一对の絶縁板12、13で挟み、負極リード26を電池缶11に溶接すると共に、正極リード25を安全弁機構15に溶接して、巻回電極体20をニッケルめっきした鉄製の電池缶11の内部に収納した。そののち、電池缶11の内部に電解液を減圧方式により注入した。電解液には、エチレンカーボネート50体積%とジメチルカーボネート50体積%とを混合した溶媒に、LiPF₆を1.5mol/dm³の濃度で溶解させたものを用いた。

【0054】電池缶11の内部に電解液を注入したのち、表面にアスファルトを塗布したガスケット17を介して電池蓋14を電池缶11にかしめることにより、実施例1〜7について直径18mm、高さ65mmの円筒型二次電池を得た。

【0055】得られた実施例1〜7に係る二次電池の一部について、解体し、負極集電体22aから負極活性物質層22bをはがしたのち、島津製作所製オートグラフAGS-50Bを用いて実施の形態で説明した方法により引張強さおよび伸びの測定を行った。なお、試験片としては幅56mmの負極22をそのまよういた。

【0056】また、実施例1〜7に係る二次電池を用い

て20℃の環境下で充放電を行い、放電容量維持率を求めた。その際、充電は1Aの定電流で電池電圧が4.2Vに達するまで行ったのち、4.2Vの定電流で充電時間の総計が4時間に達するまで行い、放電は1Aの定電流で電池電圧が2.5Vに達するまで行った。放電容量維持率は、1サイクル目の放電容量に対する100サイクル目の放電容量の比率、すなわち(100サイクル目の放電容量/1サイクル目の放電容量)×100として算出した。得られた結果を表1に示す。なお、1サイクル目の放電容量はいずれもほぼ同じであった。

【0057】更に、実施例1〜7に係る二次電池を用いて不良率を調べた。その際、初充電直後の開回路電圧と、初充電後24時間放置したあとの開回路電圧との差が0.1V以上の場合に、内部短絡が起こっているものとし、不良と判断した。測定数は各実施例とも100個とし、100個に対する不良数の百分率を求めた。

【0058】また、本実施例に対する比較例1〜5として、負極集電体22aとして圧延銅箔、ベリウム銅箔または銅スズ合金箔を用意し、箔の種類、加熱温度および加熱時間を表1に示したように変化させたことを除き、他は本実施例と同様にして二次電池を作製した。比較例1〜5の二次電池についても、本実施例と同様にし、引張強さ、伸び、放電容量維持率および不良率を求めた。表1にそれらの結果を合わせて示す。なお、1サイクル目の放電容量はいずれも比較例1〜5ではほぼ同じであった。

【0059】表1から分かるように、引張強さが400N/mm²以下で伸びが3%以上の負極集電体22aを

用いた本実施例では、放電容量維持率が60%以上と高い値が得られた。これに対して、伸びが3%未満の比較例1、3および引張強さが400N/mm²よりも大きい比較例2では、放電容量維持率が60%未満と低い値しか得ることができなかった。すなわち、引張強さが400N/mm²以下で、伸びが3%以上の負極集電体22aを用いるようにすれば、サイクル寿命を長くすることができることが分かった。

【0060】また、引張強さが150N/mm²以上の負極集電体22aを用いた本実施例では不良率が10%未満と低い値が得られたのに対して、引張強さが150N/mm²未満の負極集電体を用いた比較例4、5では10%以上と高い値しか得られなかった。すなわち、引張強さが150N/mm²以上の負極集電体22aを用いるようにすれば、優れた生産性を得られることが分かった。

【0061】更に、実施例1~7の結果から、伸びが大きくなると放電容量維持率が悪くなる傾向が見られ、伸びを20%以下とすれば、放電容量維持率が60%以上と高くすることが分かった。

【0062】中でも、実施例1~4では、放電容量維持率が70%と優れた結果が得られ、実施例1~3では、不良率が5%以下と更に優れた結果が得られた。すなわち、引張強さが180N/mm²以上350N/mm²以下、伸びを5%以上15%以下とすれば、サイクル特性をより改善することができ、引張強さを200N/mm²以上とすれば、不良率を低下させることが分かった。

【0063】以上、実施の形態および実施例を挙げて本発明を説明したが、本発明は上記実施の形態および実施例に限定されるものではなく、種々変形可能である。例えば、上記実施の形態および実施例では、負極集電体22aを構成する金属箔あるいは合金箔の材料および作製方法について具体的に例を挙げて説明したが、負極集電体22aには他材料よりなる金属箔あるいは合金箔を用いてもよく、他の作製方法により得られた金属箔あるいは合金箔を用いてもよい。

【0064】また、上記実施の形態および実施例では、溶媒に液状の電解質である電解液を用いる場合について説明したが、電解液に代えて、他の電解質を用いるようにしてもよい。他の電解質としては、例えば、電解液を高分子化合物に保持させたゲル状の電解質、イオン伝導性を有する固体電解質、固体電解質と電解液とを混合したもの、あるいは固体電解質とゲル状の電解質とを混合したものが挙げられる。

【0065】なお、ゲル状の電解質には電解液を吸収してゲル化するものであれば種々の高分子化合物を用いることができる。そのような高分子化合物としては、例えば、ポリビニルデンフロロアロイドあるいはビニルデンフロアロイドとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体

などのフッ素系高分子化合物、ポリエチレンオキシドあるいはポリエチレンオキシドを含む架橋体などのエーテル系高分子化合物、またはポリアクリロニトリルなどが挙げられる。特に、酸化還元安定性の点からは、フッ素系高分子化合物が望ましい。

【0066】固体電解質には、例えば、イオン伝導性を有する高分子化合物に電解質塩を分散させた有機固体電解質、またはイオン伝導性ガラスあるいはイオン性結晶などよりなる無機固体電解質を用いることができる。このとき、高分子化合物としては、例えば、ポリエチレンオキシドあるいはポリエチレンオキシドを含む架橋体などのエーテル系高分子化合物、ポリメタクリレートなどのエステル系高分子化合物、アクリレート系高分子化合物を単独あるいは混合して、または分子中に共重合させて用いることができる。また、無機固体電解質としては、窒化リチウムあるいはヨウ化リチウムなどを用いることができる。

【0067】更に、上記実施の形態および実施例においては、巻回構造を有する円筒型の二次電池について説明したが、本発明は、巻回構造を有する槽型あるいは多角形型の二次電池、または正極および負極を折り畳んだりあるいは積み重ねた構造を有する二次電池についても同様に適用することができる。加えて、いわゆるコイン型、ボタン型あるいはカード型などの二次電池についても適用することができる。また、二次電池に限らず、一次電池についても適用することができる。

【0068】加えて、上記実施の形態および実施例では、電極反応にリチウムを用いる場合を説明したが、ナトリウム(Na)あるいはカリウム(K)などの他のアルカリ金属、またはマグネシウムあるいはカルシウム(Ca)などのアルカリ土類金属、またはアルミニウムなどの他の軽金属、またはリチウムあるいはこれらの合金を用いる場合についても、本発明を適用することができ、同様の効果を得ることができる。その場合、負極活物質には、リチウムと合金を形成可能な金属元素あるいは半金属元素の単体、合金または化合物に代えて、その軽金属と合金を形成可能な金属元素あるいは半金属元素の単体、合金または化合物が用いられると共に、正極活物質および電解質塩についても、その軽金属に応じた物質が用いられる。他は上記実施の形態と同様に構成することができる。

【0069】

【発明の効果】以上説明したように請求項1ないし請求項4のいずれか1に記載の電池によれば、負極集電体の引張強さを150N/mm²以上400N/mm²以下、かつ引張試験による伸びを3%以上20%以下とするようにしたので、充放電に伴う負極活物質の膨脹収縮に対応して負極集電体が伸縮することができる。よって、負極活物質として膨脹収縮が大きい材料、例えば、リチウムと合金を形成可能な金属元素あるいは半金属元

素の単体、合金または化合物を用いても、負極活物質の剥離を防止することができる。従って、高い容量を得ることができると共に、サイクル寿命を長くすることができる。また、取り扱いも容易となり、生産性を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の一実施の形態に係る二次電池の構成を表す断面図である。

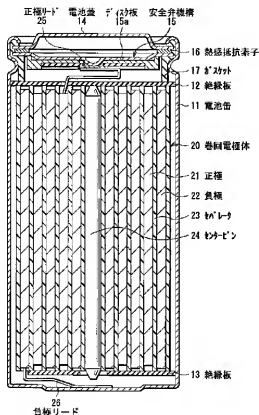
【図 2】 図 1 に示した二次電池における巻回電極体の一*

* 部を拡大して表す断面図である。

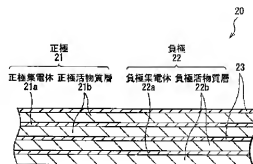
【符号の説明】

11…電池缶、12、13…絶縁板、14…電池蓋、15…安全弁機構、16…熱感抵抗素子、17…ガスケット、20…巻回電極体、21…正極、21a…正極集電体、21b…正極活物質層、22…負極、22a…負極集電体、22b…負極活物質層、23…セパレータ、24…センターピン、25…正極リード、26…負極リード

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

H01M 10/40

識別記号

F I

H01M 10/40

テグコード (参考)

Z

F ターム(参考) 5H017 AA03 AS10 BB06 BB16 CC01
EE01 EE08 HH00
5H029 AJ03 AJ05 AK02 AK03 AK05
AK16 AL02 AL06 AL07 AL08
AL11 AL12 AL16 AM03 AM04
AM05 AM07 AM12 AM16 BJ02
BJ14 DJ07 DJ16 EJ01 HJ00
5H050 AA07 AA08 BA05 CA08 CA09
CA11 CA20 CB02 CB03 CB07
CB08 CB09 CB12 CB20 DA03
DA04 FA05 FA17 HA00